PAT-NO:

JP404210446A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04210446 A

TITLE:

MATERIAL FOR HYDROGEN STORAGE

PUBN-DATE:

July 31, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KABUTOMORI, TOSHIKI

TAKAHASHI, TOSHIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

N/A

APPL-NO:

JP02410143

APPL-DATE:

December 13, 1990

INT-CL (IPC): C22C027/06, C22C001/00, C22C030/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an inexpensive hydrogen occluding alloy which occludes a

large amt. of hydrogen and is excellent in hydrogen occluding and releasing reactions by substituting Mo, or Mo and Fe for a part of Cr in a Ti-Cr type

hydrogen storage alloy.

CONSTITUTION: An alloy having a compsn. represented by a general formula

Ti < SB > x < /SB > Cr < SB > 2-y < /SB > Mo < SB > y < /SB > (where 0.8 & le; x & le; 1.2 and 0 < y & le; 1.0)

or a general formula

Ti<SB>x</SB>Cr<SB>2-y-z</SB>Mo<SB>y</SB>Fe<SB>z</SB>.

(where 0.8≤x≤1.2, y>0 and z≤1.0) is refined, cooled and crushed. A hydrogen occluding alloy capable of simply occluding and releasing a large amt.

of hydrogen is obtd. with inexpensive starting materials.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

04-210446

(43) Date of publication of application: 31.07.1992

(51)Int.Cl.

C22C 27/06

C22C 1/00

C22C 30/00

(21)Application number : 02-410143

(71)Applicant: JAPAN STEEL WORKS LTD:THE

(22)Date of filing:

13.12.1990

(72)Inventor: KABUTOMORI TOSHIKI

TAKAHASHI TOSHIO

(54) MATERIAL FOR HYDROGEN STORAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an inexpensive hydrogen occluding alloy which occludes a large amt. of hydrogen and is excellent in hydrogen occluding and releasing reactions by substituting Mo, or Mo and Fe for a part of Cr in a Ti-Cr type hydrogen storage alloy.

CONSTITUTION: An alloy having a compsn. represented by a general formula TixCr2-yMoy (where 0.8≤x≤ 1.2 and $0 < y \le 1.0$) or a general formula TixCr2-y-zMoyFez (where $0.8 \le x \le 1.2$, y>0 and z \le 1.0) is refined, cooled and crushed. A hydrogen occluding alloy capable of simply occluding and releasing a large amt. of hydrogen is obtd. with inexpensive starting materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection)

Searching PAJ

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開平4-210446

(43) 公開日 平成4年(1992) 7月31日

(51) Int,Cl.5	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 2 C 27/06		6919-4K		
1.00	C	8928 – 4 K		
30/00		6919-4K		•

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平2-410143	(71)出願人 000004215 株式会社日本製鋼所
(22)出願日	平成2年(1990)12月13日	東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
(22) [[] 34 []	1 100 2 1 (100 0) 200 0	(72)発明者 兜森 俊樹
		北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本
		製鋼所内
		(72)発明者 高橋 俊男
		北海道室蘭市茶津町 4 番地 株式会社日本
		製鋼所内
		(74)代理人 弁理士 横井 幸喜
		·

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵用材料

(57)【要約】

【構成】 一般式Tix Cr2-1 Morまたは、Tix Cr2-1-1 Mor Ferで表わされる組成を有する水素貯蔵用材料ただ し、式中、X、Y、Zは、0.8≦X≦1.2、 0< $Y, Z \leq 1.0$

【効果】 Ti-Cr材料のCrを、Mo または、Mo 、Fe で置換したので、比較的安い材料費で水素貯蔵 材料を得ることができる。しかも、上記組成によって、 水素吸蔵量が大幅に増大するとともに、有効水素吸蔵・ 放出量が増大し、さらに、優れた反応速度が確保され る。これらの優れた特性を有する材料が、比較的安い材 料費で得られるので、実用化が容易になる。

【特許請求の範囲】

*を有することを特徴とする水素貯蔵用材料

【請求項1】 一般式Tir Cr2-r Mor で表わされる組成*

1

ただし、式中、X、Yは、0.8≤X≤1.2、 0<Y≤1.0

【請求項2】 一般式 $Ti_1Cr_{2-\gamma-1}Mo_7Fe_1$ で表わされ※ ※る組成を有することを特徴とする水素貯蔵用材料 ただし、式中、X、Y、Z は、0. $8 \le X \le 1$. 2、 0 < Y, $Z \le 1$. 0

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、水素と可逆的に反応 して、水素を吸蔵、放出する水素貯蔵用材料に関するも のである。

[0002]

【従来の技術】周知のように、水素貯蔵材料は、水素と可逆的に反応して、反応熱の出入りを伴って水素を吸蔵、放出する性質を有している。この化学反応を利用して水素を貯蔵、運搬する技術の実用化が図られており、さらに反応熱を利用して、熱貯蔵、熱輸送システムなどを構築する技術の開発、実用化が進められている。

【0003】各種用途の実用化においては、水素貯蔵材料の特性を一層向上させる必要があり、例えば、水素貯蔵量の増加、原料の低廉化、プラトー特性の改善などが 20大きな課題として挙げられている。従来、水素貯蔵用材料としては、La-Ni、Mg-Ni、Ti-Fe、Ma-Ni、Ti-Cr などが開発、提唱されており、上記した各種用途への応用、実用化が図られている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した水素 貯蔵用材料は、Mg - Ni を除いて、いずれも200c c/g程度の水素吸蔵量を示すにすぎず、水素貯蔵材料★

ただし、式中、X、Yは、0.8≤X≤1.2、 0<Y≤1.0

【0008】また、第2の発明は、一般式Ti₁Cr_{2-r-1} 30☆のである。 Mor Fe₁で表わされる組成を有することを特徴とするも☆

ただし、式中、X、Y、Zは、0.8≤X≤1.2、 0<Y,Z≤1.0

[0009]

【作用】すなわち、本願発明のうち第1の発明によれば、Ti、Cr、Moを組成成分とするので、安価な材料で水素貯蔵材料を構成することができる。しかも、第1の発明は、Ti-Cr材料のCrを、Moで一部置換した構成からなり、水素吸蔵量が飛躍的に増大するとともに、水素の有効吸蔵・放出量が増加して、効率が向上する。

【0010】ここで、Tiの組成比Xを限定した理由を述べると、Xが1.2を超えると、プラトー性が悪化し、また、0.8未満では、初期活性化が困難になるとともに、水素吸蔵量が低下して実用的ではなくなるため上記範囲に定めた。

【0011】また、Moの組成比Yは、1.0を超えると、Yの増加とともに、水素吸蔵量および水素放出量がともに低下するために、前配範囲とする。なお、同様の理由で、さらに、Moの組成比Yを0.6以下とするのが望ましく、また、置換による効果を十分に得るため 50

★として使用するには、水素吸銭量が少ないという欠点を 有している。また、Mg-Niは、400cc/g程度 の水素吸蔵量を示すものの、水素吸蔵・放出反応が遅 く、しかも、350℃以上の温度でなければ、スムーズ 10 に水素の吸蔵・放出ができないなどの欠点がある。

2

【0005】さらに、上記材料以外では、Vは、常温で、400cc/g程度の水素を吸蔵することが知られている。しかし、Vは、大きな水素吸蔵量を示すにも拘らず、有効に吸蔵・放出できる水素量は、常温で200cc/g程度に過ぎず、その他は水素と化合した固溶相として残存するため、効率が悪いという欠点を有している。しかも、Vは材料として高価であり、これを用いた水素貯蔵材料は、原料費が嵩み、実用性に欠ける欠点もある。

7 【0006】この発明は、上記課題を解決することを基本的な目的とし、安価な材料を用いて、水素吸蔵量が多く、しかも有効な水素吸蔵・放出量が多くて効率のよい水素貯蔵材料を提供することを目的とするものである。

[0007]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本願発明のうち第1の発明は、一般式 $Ti_1Cr_{2-1}M$ or で表わされる組成を有することを特徴とするものである。

に、0. 2以上とするのが望ましい。

【0012】次に、第2の発明によれば、Ti、Cr、Mo、Feを組成成分とするので、材料費をさらに低減することができる。そして、得られた水素貯蔵材料は、Ti-Cr材料のCrを、MoおよびFeで一部または全部置換した構成からなり、第1の発明と同様に、水素吸蔵量、水素の有効吸蔵・放出量が増大して、効率が向40上する。

【0013】ここで、第2の発明でも、第1の発明と同様の理由によってTiの組成比X、Mo の組成比Yを前記範囲に定めた。また、Fe の組成比Zも、組成比Yと同様の理由によって、その範囲を定めたものである。なお、Mo およびFe の合算した組成比X+Yは、組成比X、Yの上限を定めたのと同様の理由によって、1. 5以下とするのが望ましい。また、組成比Y、Zは、上記範囲限定理由と同様の理由によって、さらに、0. 2 < Y, $Z \le 0$. 6 の範囲に限定するのが望ましい。

0 [0014]

--260---

【実施例】以下に、この発明の実施例(発明材)を、本 発明の範囲外の比較材と比較しつつ、説明する。Ti、 Cr. Mo、Fe、Vの各成分原料を、それぞれ秤量し て、表1に示す組成となるように配合した。この配合物 を、アーク式真空溶解装置のるつぼ内に収納し、高純度 Ar ガス雰囲気下でアーク溶解し、装置内で室温まで冷 却して凝固させた。得られた合金は、大気中で、100 ~200メッシュに粉砕して測定試料とし、各試料5g を、高圧法金属水素化物製造装置内のステンレス鋼製反 応容器内に封入した。

【0015】なお、上記試料を用いて水素吸蔵・放出特 性を測定する前の処理として、活性化処理を行った。す なわち、前記反応容器内を減圧(約10~皿Hg)排気 しながら、50℃にて約1時間加熱して脱ガスした後、 同温度で、40 Kgf /cm2 圧の高純度水素を導入し、次 いで、-40℃まで冷却した。このような処理によって 試料はただちに水素を吸蔵し始め、30分後には、水素 の吸蔵が完了した。さらに、容器を50℃に加熱しなが ら排気して、前記試料から水素を放出させた。これらの* *処理を複数回繰返して活性化処理を終了した。

【0016】次に、各試料の水素吸蔵・放出特性を測定 した。すなわち、容器温度を−40℃に降下させ、容器 内に50 Kgf /cm² 圧の高純度水素を導入し、試料を水 素化することによって水素を吸蔵させた。各試料の水素 吸蔵量を測定し、その結果を表1に示した。なお、上記 測定では、水素吸蔵の速さを合わせて評価した。

【0017】上記のようにして水素を各試料に吸蔵させ た後、反応容器温度を前記-40℃に保持したままで、 10 容器内を排気して、0.1 Kg (/cm² の圧力まで減圧し た。この減圧によって、各試料から水素が放出された。 測定した水素放出量は、表1に示した。なお、水素放出 の速さも合わせて評価し、前記水素吸蔵の速さと総合し て、反応速度として、その評価を表1に示した。なお、 水素吸蔵量に対し、有効に放出された水素放出量の比。 (百分率) を、効率として示した。

[0018]

【表1】

社 No	料	合 全 組 成	水案吸葉量 (cc/g)	水素放出量 (cc/g)	効率 (%)	反応速度	
	1	Ti Cr., 8 Mos. 2	330	240	73	0	
尭	2	Ti Cr _{1.5} Mo _{0.5}	340	270	79	0	
明	3 Ti Cr1. 2 Mos. 3		330	240	73	Ö	
材	4	Ti Cr Moo. , Feo. ,	3 2 0	250	78	0	
	5	Ti Cr., 8 Moo., 8 Fee. 8	310	230	74	0	
比	б	Tl Cr2	190	140	74	0	
較材	7	v	410	230	5 6	×	

但し、表中の反応速度欄で、◎は非常に良好、×は不良 を示す。また、Vは、他の試料と異なり、20℃にて水 たものである。

【0019】表1から明らかなように、本発明材はいず れも(No. 1~5)、水素吸蔵量が、比較材6のTi Cr2よりも大幅に増加しており(約1.6~1.8 倍)、また、有効に放出される水素量も、Ti Cr2より も非常に多いという結果が得られた。また発明材の水素 吸蔵量は、比較材7のVに比べれば若干少ないものの、 水素放出量の点では、発明材は、比較材7と遜色がない か、かえって優れているものもあり、有効な水素放出量 は、高価なV以上であるといえる。また、発明材の反応 50

速度は、いずれも非常に良好であるのに対し、Vの反応 速度は、遅くて不良であった。以上のように、発明材 素の吸蔵・放出を行って、それぞれ水素量の測定を行っ 40 は、水素吸蔵量、有効水素放出量、反応速度のいずれの 点においても優れた特性を有しており、しかも、材料費 は、Vよりも遥かに低廉であった。

[0020]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 Ti - Cr 合金のCr を、Mo またはMo 、Fe で、一 部または全部置換して構成したので、以下の優れた諸特 性が得られる効果がある。すなわち、

- (1)水素貯蔵量が大幅に増加する (~350cc/ g) .
- (2)吸蔵・放出可能な水素量が多い(~300cc/

5

g) 。

- (3) 金属原料が安価である。
- (4) 反応が速い。
- (5) 初期活性化に優れている。

したがって、本願発明によれば、低いコストと優れた 特性とにより各種用途への実用化が可能になる効果があ る。

GRÜNECKER KINKELDEY STOCKMAIR & SCHWANHÄUSSER

ANWALTSSOZIETÄT

GKS & S MAXIMILIANSTRASSE 58 D-80538 MÜNCHEN GERMANY

TRANSLATION INTO ENGLISH OF:

OFFICE ACTION

Of : April 3, 2002

: The Japan Steelor. Bernd Allekotte, IL.M.
DR. ELVIRA PFRANG, ILI.M. Applicant

Application No.: 102 01 679.8-24 Response due by: August 8, 2002

RECHTSANWÄLTE PATENTANWÄLTE EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

MÜNCHEN MÜNCHEN DR. HELMUT EICHMANN GERHARD BARTH DR. ULRICH BLUMENRÖDER, LL.M. CHRISTA NIKLAS-FALTER
DR. MAXIMILIAN KINKELDEY, LL.M. SONJA SCHÄFFLER DR. KARSTEN BRANDT ANJA FRANKE, LL.M

DR. HERMANN KINKELDEY PETER H. JAKOB WOLFHARD MEISTER HANS HILGERS DR. HENNING MEYER-PLATH ANNELIE EHNOLD THOMAS SCHUSTER DR. KLARA GOLDBACH MARTIN AUFFNANGER GOTTFRIED KLITZSCH DR. HEIKE VOGELSANG-WENKE REINHARD KNAUER DIETMAR KUHL DR. FRANZ-JOSEF ZIMMER BETTINA K. REICHELT DR. ANTON K. PFAU DR. UDO WEIGELT RAINER BERTRAM JENS KOCH, M.S. (U of PA) M.S.

BERND ROTHAEMEL

THOMAS W. LAUBENTHAL

DR. DANIELA KINKELDEY DR. MARIA ROSARIO VEGA LASO

PATENTANWÄLTE

RERLIN

KÖLN

CHEMNITZ

OF COUNSEL

PATENTANWÄLTE

AUGUST GRÜNECKER

DR. WALTER LANGHOFF

DR. GUNTER BEZOLD

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

PROF. DR. MANERED BÖNING

DR. PATRICK ERK, M.S. (MIT) *PATENTANWALT

DR. MARTIN DROPMANN

MANERED SCHNEIDER

DR. WILFRIED STOCKMAIR (-1996)

HR ZEICHEN / YOUR REF.

UNSER ZEICHEN / OUR REF.

LAWYERS

DATUM / DATE

P 33 453 - ba

April 29, 2002

The numbers of the following references are cited in this Office Action for the first time and will be used consecutively throughout the examination proceedings:

- (1) Abstract of JP 4 210 446 A
- (2) EP 413 029 A1

The applicant requested examination of the application. Examination is based on the original documents.

It. is not the alloy that is further developed in claim. 3; claim 3 is not allowable.

Pursuant to Section 5 (2) of the ordinance on the application of patents, the literature sources disclosing the prior art which has been taken as a basis by the applicant should especially be made known in the description. Although a prior art is described on page 2 of the application documents, literature sources are not cited, although they are

presumably known to the applicant. The applicant is requested to cite these literature sources now.

In addition, the alloy is known from reference (1); producing this alloy such that it comprises a body-centered cubic structure is obvious to the person skilled in the art, as has been stated by the applicant on page 2 of the description and as can also be seen from reference (2), in particular page 11, for a similar kind of alloy. Claim 1 is not allowable because it fails to contain an inventive step; the subclaims of claim 1 must be rejected together therewith.

The annealing treatment only describes the adjustment and the preserving of the cubic phase, which is known to the person skilled in the art; this is obvious. Claim 4 is not allowable.

On the basis of the documents presently on file, grant of a patent cannot be expected; on the contrary, rejection of the application will have to be reckoned with.

If the applicant does not intend to submit a reply in the present matter, the Examiner would be grateful to receive an informal acknowledgement of the receipt of this Office Action.

Patent Examiner for class C 22C

Dipl.-Ing. H.Gesell

Encl.
copies of 2 references

Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 3. April 2002

Telefon: (0 89) 21 95 - 2428

Aktenzeichen: 102 01 679.8-24

Anmelder:

The Japan Steel Works, Ltd.

Ihr Zeichen: P33453-90/kj

Bitte Aktenzeichen und Anmelder bei allen Eingaben und Zahlungen angeben

Zutreffendes ist angekreuzt X und/oder ausgefüllt!

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Grünecker, Kinkeldey,

Stockmair & Schwanhäusser Anwaltssozietät

Maximilianstraße 58

& SCHWANHÄUSSER ANWALTSSOZIETĀT

80538 München

18. April 2002 40.8.8X

TERM EINGANG-RECEIVED

GRUNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR

Prüfungsantrag, wirksam gestellt am 17.1.02

Eingabe vom

eingegangen am

Die Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt. Zur Äußerung wird eine Frist von

vier Monat(en)

gewährt, die mit der Zustellung beginnt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigefügt werden (z.B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwei Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

In diesem Bescheid sind folgende Entgegenhaltungen erstmalig genannt. (Bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

Mit den vorliegenden Unterlagen kann eine Patenterteilung nicht in Aussicht gestellt werden; es muß vielmehr mit der Zurückweisung der Anmeldung gerechnet werden.

Falls eine Äußerung in der Sache nicht beabsichtigt ist, wird eine formlose Mitteilung über den Anlagen: Abl. von 2 Entgegenhaltungen Erhalt des Bescheides erbeten.

- 2 -

Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer nach dem 1. Januar 1987 mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinformationszentren erhältlich ist.

Annahmestelle und Nachtbriefkasten Zweibrückenstraße 12 Zweibrückenstraße 12 Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof) Markenabteilungen: Cincinnatistraße 64 81534 München

Hausadresse (für Fracht) Deutsches Patent- und Markenamt Zweibrückenstraße 12 80331 München

Telefon (089) 2195-0 Telefax (089) 2195-2221 Internet: http://www.dpma.de

Bank: Landeszentralbank München Kto.Nr.:700 010 54 BLZ:700 000 00

P 2401.1 S-Bahnanschluss im Münchner Verkehrs- und Tarifverbund (MVV):



Zweibrückenstr. 12 (Hauptgebaude) Zweibrückenstr, 5-7 (Breitemof) S1 - S8 Haltestelle Isartor

102 01 679.8 - 24

(1) abstract zu JP 4-210 446 A

(2) EP 413 029 A1

Die Anmelderin hat die Prüfung der Anmeldung beantragt. Der Prüfung liegen die ursprünglichen Ansprüche und Unterlagen zugrunde.

In Anspruch 3 wird nicht die Legierung weitergebildet, er ist nicht gewährbar.

Gemäß PatAnmV § 5 (2) sind in der Beschreibung insbesondere die Fundstellen , anzugeben, aus denen sich der Stand der Technik ergibt, von dem die Anmelderin ausgeht. Auf S.2 der Anmeldungsunterlagen wird zwar ein Stand der Technik beschrieben, es werden jedoch keine Fundstellen genannt, obwohl sie der Anmelderin bekannt sein müßten. Die Anmelderin wird gebeten, dies nachzuholen.

Im übrigen ist die Legierung aus (1) bekannt, sie kubisch-raumzentriert herzustellen, ist dem Fachmann nahegelegt, wie die Anmelderin auf S. 2 der Beschreibung darlegt und wie es auch aus (2) insbes. S. 11für eine artgleiche Legierung hervorgeht. Anspruch 1 ist mangels Vorliegens eines erfinderischen Schritts nicht gewährbar, mit Anspruch 1 fallen auch seine Unteransprüche.

Die Glühbehandlung beschreibt nichts anderes als das dem Fachmann bekannte Einstellen und Konservieren der kubischen Phase, dies ist nahegelegt. Anspruch 4 ist nicht gewährbar.

Prüfungsstelle für die Klasse C 22 C

(Dipl.-Ing. H.Gesell)

T. 4632

Ausgefertigt

Regierungsengestellte

